

PAT-NO: JP02000168254A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000168254 A
TITLE: LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE
AND MANUFACTURE OF LITHOGRAPHIC
PRINTING PLATE EMPLOYING THE SAME

PUBN-DATE: June 20, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KATO, EIICHI	N/A
KASAI, KIYOSUKE	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJI PHOTO FILM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11041908

APPL-DATE: February 19, 1999

PRIORITY-DATA: 10039197 (February 20, 1998) , 10045612 (February 26, 1998) , 10275721 (September 29, 1998) , 10278250 (September 30, 1998)

INT-CL B41N001/14 , B41C001/10 , B41J002/01 , B41M005/00 ,
(IPC): G03G013/28 , C09D011/00 , G03F007/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithographic printing original plate capable of being a lithographic printing plate that can print a large number of sheets of printed matter with a clear image quality having no greasing by a dry desensitization process, and a manufacturing method for a lithographic printing plate using this original plate.

SOLUTION: In a manufacturing method for a lithographic printing plate, a lithographic printing original plate has an image acceptable layer including a binding resin containing a composite with an organic polymer containing anatase-type titanium oxide grains and organic metal polymer and a group capable of forming a hydrogen bonding with the organic metal polymer on the water resistance carrier, a contact angle of 25° or more with water on the surface of the layer, and a contact angle of 15° or less with water on the surface after the irradiation of UV rays, and after a coloring image is formed on the image acceptable layer, UV rays are irradiated on an entirety of the image acceptable layer so that a lithographic printing plate is made by converting a nonimage part in a hydrophilic surface state accepting no printing ink.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-168254

(P2000-168254A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 C 0 5 6
B 4 1 C 1/10		B 4 1 C 1/10	2 H 0 7 0
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	B 2 H 0 8 4
B 4 1 M 5/00			E 2 H 0 8 6
		G 0 3 G 13/28	2 H 0 9 6
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-41908

(22) 出願日 平成11年2月19日 (1999.2.19)

(31) 優先権主張番号 特願平10-39197

(32) 優先日 平成10年2月20日 (1998.2.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-45612

(32) 優先日 平成10年2月26日 (1998.2.26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-275721

(32) 優先日 平成10年9月29日 (1998.9.29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 笠井 清資

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版とすることができる平版印刷用原版と、該原版を用いた平版印刷版の作成方法を提供する。

【解決手段】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子並びに有機金属ポリマーと該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーとの複合体を含む結着樹脂を含有する画像受理層を有し、該層の表面の水との接触角が25度以上で、かつ紫外線照射後の表面の水との接触角が15度以下であることを特徴とする平版印刷用原版であり、該画像受理層上に、着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線を照射し、非画像部を印刷インクを受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子並びに有機金属ポリマー及び該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーの複合体からなる結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有し、該画像受理層の表面の水との接触角が25度以上であり、かつ紫外線照射により表面の水との接触角が15度以下となることを特徴とする平版印刷用原版。

【請求項2】 画像受理層表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/10cc)以上であることを特徴とする請求項1記載の平版印刷用原版。

【請求項3】 画像受理層の有機金属ポリマーが、下記一般式(I)で示される有機金属化合物の少なくとも1種の加水分解重縮合により得られるポリマーであることを特徴とする請求項1又は2に記載の平版印刷用原版。

一般式(I) $(R^0)_n M(Y)_{x-n}$
〔一般式(I)中、 R^0 は水素原子、炭化水素基またはヘテロ環基を表す。Yは反応性基を表す。Mは3～6価の金属を示す。xは金属Mの価数を示し、nは0、1、2、3または4を表す。但し、 $x-n$ は2以上である。〕

【請求項4】 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^4 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子写真記録方式用平版印刷用原版。

【請求項5】 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録方式用印刷用原版。

【請求項6】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子並びに有機金属ポリマー及び該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーの複合体からなる結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷用原版の画像受理層上に、電子写真記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線を照射して、非画像部表面を印刷インクを受容しない親水性の状態に変換することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【請求項7】 電子写真記録方式を用いての画像形成が、液体現像剤を用いて行うものであることを特徴とする請求項6記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項8】 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^4 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項6または7に記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項9】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子並びに有機金属ポリマー及び該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーの複合体からなる結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷用原版の画像受理層上に、インクジ

ェット記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線を照射して、非画像部表面を印刷インクを受容しない親水性の状態に変換することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【請求項10】 インクジェット記録方式を用いての画像形成が、油性インクを液滴状に吐出して行うものであることを特徴とする請求項9記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項11】 油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散され、かつ該樹脂粒子が着色されているか又は更に着色粒子が分散されていることを特徴とする請求項10記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項12】 油性インク中に分散されている粒子が、正電荷又は負電荷に帯電されている粒子であり、かつ油性インクは静電界を利用して吐出されることを特徴とする請求項10又は11記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項13】 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項9～12のいずれかに記載の平版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法に関し、更に詳しくは、地汚れない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の作成に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、軽印刷分野を中心にして使用されている平版印刷用原版には、(1)耐水性支持体上に、親水性の画像受理層を設けた直描型の原版、(2)耐水性支持体上に、酸化亜鉛を含む画像受理層(親油性)を設けた原版に直描製版した後、非画像部を、不感脂化処理液で不感脂化処理して印刷版とするもの、(3)耐水性支持体上に、光導電性酸化亜鉛を含む光導電層を設けた電子写真感材を原版とし、画像形成後に非画像部を、不感脂化処理液により不感脂化処理して印刷版とするもの、(4)耐水性支持体上に、ハロゲン化銀乳剤層を設けた銀塩写真型の原版等が挙げられる。

【0003】最近の事務機器の発達とOA化の発展に伴い、印刷分野において、上記(1)の直描型平版印刷用原版に電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、インクジェットプリンター等の種々の方法で製版(即ち画像形成)を行い印刷版とするための特定の処理をすることなく直接に印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が望まれている。原稿入力、補正、編集、割付から頁組まで一貫してコンピュータ操作され、高速通信網や衛星

通信により即時遠隔地の末端プロッターに出力できる電子編集システムにおいて、末端プロッターとして、デジタル信号入力対応の電子写真式プリンターを用いて出力し、直接印刷版を作成する方法が提案されている。

【0004】インクジェット記録は、低騒音で高速印字が可能な記録方法であり、最近急速に普及しつつある記録方法である。このようなインクジェット記録方式としては、静電界（静電誘引力）を利用してインクを吐出させる、いわゆる電界制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるドロップ・オン・デマンド方式（圧力パルス方式）、さらには高熱によって気泡を形成し、成長させることによって生じる圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるバブル（サーマル）ジェット方式等の各種インクジェット記録方式が提案されており、これらの方式により高精度な画像を得ることができる。

【0005】従来の直描型平版印刷用原版は、紙等の支持体の両面に裏面層及び中間層を介して画像受理層となる表面層が設けられていた。裏面層または中間層はPVAや澱粉等の水溶性樹脂及び合成樹脂エマルジョン等の水分散性樹脂と顔料で構成されている。画像受理層は、無機顔料、水溶性樹脂及び耐水化剤で構成される。無機顔料としては、カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、アルミナなどが挙げられる。

【0006】水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシPVAのような変性PVA、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズのようなセルローズ誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂が挙げられている。

【0007】又、耐水化剤としてはグリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等のアミノプラストの初期縮合物、メチロール化ポリアミド樹脂のような変性ポリアミド樹脂、ポリアミド・ポリアミン・エピクロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロヒドリン樹脂、変性ポリアミドポリイミド樹脂等が挙げられている。その他、さらには、塩化アンモニウム、シランカップリング剤の架橋触媒等が併用できることも知られている。

【0008】しかしながら、この様にして得られた従来の印刷版は印刷耐久性を向上するために耐水化剤の添加量を多くしたり疎水性樹脂を使用したりして疎水性を増大させると、耐刷性は向上するが親水性が低下して印刷汚れが発生し、他方親水性を良くすると耐水性が劣化し耐刷性が低下するという問題があった。

【0009】特に30℃以上の高温での使用環境下では、オフセット印刷に使用する湿し水に表面層が溶解し、耐刷性の低下及び印刷汚れの発生など欠点があっ

た。更に、直描型平版印刷の場合油性インキ等を画像部として画像受理層に描画するものであり、印刷用原版の受理層と油性インキの接着性が良くなければ、たとえ非画像部の親水性が充分で上記の如き印刷汚れが発生しなくても、印刷時に画像部の油性インキが欠落してしまう、結果として耐刷性が低下してしまうという問題も未だ充分に解決される所まで至っていない。

【0010】これら従来の直描型平版印刷用原版上に、インクジェット記録方式で画像形成を行なう場合に用いるインクジェット用インクとしては、主溶媒として水を用いる水性インクと、主溶媒として有機溶剤を用いる油性インクとが一般に用いられている。しかしながら、水性インクでは、版材上の画像に滲みを生じたり、乾燥が遅いために描画速度が低下するという問題があった。このような問題を軽減するために、分散媒を非水溶媒とした油性インクを用いる方法が特開昭54-117203号に開示されている。

【0011】しかし、この方法においても、実際の製版画質には滲みが見られ、更に印刷してみると滲みが生じ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不十分であった。またこのようなインクは、高解像度の製版画像を可能とする微小インク滴を吐出させるノズルの目詰まりを生じやすいという問題があった。一般に、インクジェット記録方式では、インクはフィルターを通してからノズルより吐出されるので、ノズルの目詰まりやフィルターの目詰まりを起こしたり、あるいはインクの流動性等が経時的に変化する等、その他各種の要因によってインクの吐出異常を起こしやすい。

【0012】このインクの吐出異常は、水性インク組成物のみならず、油性インク組成物にも起こる。このようなインクの吐出異常を改良するための提案が種々なされており、例えば、油性インク組成物を用いた場合のインクの吐出異常を防止するために、電界制御方式のインクジェット記録方式については、特開昭49-50935号公報に記載されているように、インク組成物の粘度および比抵抗を制御する提案がなされ、また、特開昭53-29808号公報に記載されているように、インク組成物に使用する溶媒の比誘電率および比抵抗を制御する提案もなされている。

【0013】また、一般的なインクジェットプリンター用油性インクによるノズルの目詰まりを防止する試みとして、例えば、顔料粒子の分散安定性を向上させる方法（特開平4-25573号公報、同5-25413号公報、同5-65443号公報等）、インク組成物として、特定の化合物を含有させる方法（特開平3-79677号公報、同3-64377号公報、同4-202386号公報、同7-109431号公報等）等が提案されている。しかしながら、何れのものも平板印刷版の画像形成に用いた場合、印刷時の画像の強度不足で耐刷性を満足しうるものは得られていない。

【0014】又、酸化亜鉛を含有する画像受理層をもつ原版上に、画像形成後、不感脂化処理して非画像部を不感脂化して印刷版とする方法は、得られる製版画質・印刷物の画質も良好で多数枚の印刷も可能である。しかしながら、印刷版作成において不感脂化処理液を用いること及び印刷時に湿し水として、不感脂化処理液と同様の不感脂化成分を含有した液が必須であること等の湿式処理の複雑さが挙げられる。又、上記の様な成分を含有する湿し水を用いることから、使用する印刷インクによっ

【0015】

【発明が解決しようとする課題】最近のデジタル対応の電子写真式プリンターの技術向上は目ざましく、例えば6～8 μ mの微細な乾式トナーを用いた電子写真式プリンターによる高解像度の複写画像形成あるいは液体トナーを用いた電子写真式プリンターによる繰り返し再現性良好な高精細な複写画像形成が実現されている。従って、これらレーザープリンター等により、直描型印刷用原版への画像転写による描画において、転写後の非画像部の地汚れ防止と画像部の画像再現性を両立させ、得られる印刷物が地汚れのない鮮明な画像となる事、そして鮮明な画像の印刷物が多数枚印刷できること、更に多様なカラー画像の印刷物が容易に得られることが望まれる。更に、印刷版作成において、非画像部の不感脂化処理が簡便に行われることが求められている。

【0016】本発明は、以上の様な従来の印刷版の作成において有する問題点を改良するものである。従って、本発明の目的は、地汚れがなく、画像の欠落・歪み等の鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする印刷版の作成方法を提供することである。本発明の他の目的は、乾式の不感脂化処理で多様な印刷インキにも地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷用原版を提供することである。本発明の他の目的は、地汚れがなく画像滲みのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする液体トナーによる電子写真式製版印刷版の作成方法を提供することである。

【0017】本発明の他の目的は、繰り返し使用してもインクジェット記録が安定に行われ、耐刷性に優れた平版印刷版を作成可能なインクジェット式製版平版印刷版の作成方法を提供することである。本発明の他の目的は、地汚れがなく画像滲みのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする油性インク利用の静電吐出型インクジェット式製版平版印刷版の作成方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の

(1)～(13)の構成により達成される。

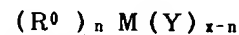
(1) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子

並びに有機金属ポリマー及び該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーの複合体からなる結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有し、該画像受理層の表面の水との接触角が25度以上であり、かつ紫外線照射により表面の水との接触角が15度以下となることを特徴とする平版印刷用原版。

(2) 画像受理層表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/10cc)以上であることを特徴とする前記(1)記載の平版印刷用原版。

【0019】(3) 画像受理層の有機金属ポリマーが、下記一般式(I)で示される有機金属化合物の少なくとも1種の加水分解重縮合により得られるポリマーであることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の平版印刷用原版。

一般式(I)



〔一般式(I)中、 R^0 は水素原子、炭化水素基またはヘテロ環基を表す。Yは反応性基を表す。Mは3～6価の金属を示す。xは金属Mの価数を示し、nは0、1、2、3または4を表す。但し、 $x-n$ は2以上である。〕

【0020】(4) 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^4 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の電子写真記録方式用平版印刷用原版。

(5) 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のインクジェット記録方式用印刷用原版。

【0021】(6) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子並びに有機金属ポリマー及び該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーの複合体からなる結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷用原版の画像受理層上に、電子写真記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線を照射して、非画像部表面を印刷インクを受容しない親水性の状態に変換することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【0022】(7) 電子写真記録方式を用いての画像形成が、液体现像剤を用いて行うものであることを特徴とする前記(6)記載の平版印刷版の作成方法。

(8) 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^4 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする前記(6)または(7)に記載の平版印刷版の作成方法。

【0023】(9) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子並びに有機金属ポリマー及び該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーの複合体からなる結着樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷用原版の画像受理層上に、インクジェット記録方式を用いて着色画像を形成した後、こ

の画像受理層全面に紫外線を照射して、非画像部表面を印刷インクを受容しない親水性の状態に変換することを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【0024】(10) インクジェット記録方式を用いての画像形成が、油性インクを液滴状に吐出して行うものであることを特徴とする前記(9)記載の平版印刷版の作成方法。

(11) 油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散され、かつ該樹脂粒子が着色されているか又は更に着色粒子が分散されていることを特徴とする前記(10)記載の平版印刷版の作成方法。

【0025】(12) 油性インク中に分散されている粒子が、正電荷又は負電荷に帯電されている粒子であり、かつ油性インクは静電界を利用して吐出されることを特徴とする前記(10)又は(11)記載の平版印刷版の作成方法。

(13) 耐水性支持体が、少なくとも画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする前記(9)～(12)のいずれかに記載の平版印刷版の作成方法。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、平版印刷版用原板上に、インクジェット記録方式、電子写真記録方式、感熱転写記録方式等で着色画像を形成した後、紫外線で全面露光し非画像部を親水性に変換して平版印刷版とすることを特徴とし、用いる平版印刷用原版は、画像強度に優れ、親水化処理後の非画像部の印刷インクによる地汚れを生じないもので、得られた印刷版は鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。

【0027】以下に本発明に供せられる平版印刷用原版について説明する。本発明の耐水性支持体上に設けられた画像受理層は、アナターゼ型酸化チタン及び有機金属ポリマーと該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を有する有機ポリマーとの複合体からなる結着樹脂を主成分として含有する。

【0028】本発明の原版の画像受理層は、水との接触角が25度以上、好ましくは30度～120度であり、より好ましくは40度～100度である。この範囲に調整されることで、形成された画像が画像受理層に十分に密着し、印刷版として使用しても、印刷時に画像部の欠落を生じることがない。

【0029】更には、紫外線照射により非画像部分が上記の疎水性の表面状態から水との接触角で15度以下、好ましくは10度以下、更に好ましくは5度以下の親水性の表面状態に変化することを特徴とする。更には、非画像部を親水性とした印刷版を、長時間放置しても、その親水性の状態が十分に保持されることを特徴としてい

る。

【0030】又、本発明の画像受理層は表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/10cc)以上が好ましい。ここで、ベック平滑度とは、ベック平滑度試験機により測定することができる。ベック平滑度試験機とは、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力(1kg/cm²)で押しつけ、減圧下で一定量(10cc)の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。

【0031】電子写真記録方式で画像形成を行う場合には、用いるトナーが乾式トナーと液体トナーで適切な範囲は、以下の通りである。乾式トナーを用いる電子写真式プリンターでは、本発明の原版の画像受理層表面は、30～200(秒/10cc)以上が好ましく、より好ましくは50～150(秒/10cc)である。この範囲において、トナー画像を原版に転写し定着するプロセスにおいて、飛散トナーの非画像部への付着(即ち、地汚れ)が防止され、また画像部のトナー付着が均一かつ充分になされ、細線・細文字の再現性やベタ画像部の均一性が良好となる。他方、液体トナーを用いる電子写真式プリンターでは、画像受理層表面は30(秒/10cc)以上で、より高い程よく、150～3000(秒/10cc)、より好ましくは500～2500(秒/10cc)である。この範囲において細線・細文字、網画像等の高精細なトナー画像部が忠実に画像受理層上に転写・形成され、且つ画像受理層表面とトナー画像部の密着も充分になされ、画像部強度が保持できる。

【0032】インクジェット記録方式で画像形成を行う場合には、画像受理層表面のベック平滑度は、好ましくは50～2500(秒/10cc)、より好ましくは60～2000(秒/10cc)である。

【0033】本発明に用いる酸化チタン粒子は、その結晶形がアナターゼ型であり紫外線の照射で光励起し、粒子表面が親水化されることを特徴とする。光照射で表面が親水性に変換させる現象の詳細は、例えば、渡辺俊也、セラミックス、31(No. 10)、837(1966)などに記載されている。アナターゼ型酸化チタン粒子の平均粒径は、5nm～500nmのものが好ましく、より好ましくは5～100nmである。この範囲において、紫外線照射による表面親水化が良好に行なわれる。

【0034】この粒子は、粉体としてあるいは、チタニアゾル分散液として、上市品として入手できる。例えば石原産業(株)、チタン工業(株)、堺化学(株)、日本アエロジル(株)、日産化学工業(株)などが挙げられる。又、本発明に供せられるアナターゼ型酸化チタン粒子は、他の金属元素又はその酸化物を含有してもよい。含有とは、粒子の表面及び/又は内部に被覆したり担持したり、あるいはドーブしたりすることを含めていう。

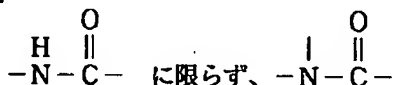
【0035】含有される金属元素としては、例えば、S

i、Mg、V、Mn、Fe、Sn、Ni、Mo、Ru、Rh、Re、Os、Cr、Sb、In、Ir、Ta、Nb、Cs、Pd、Pt、Au等が挙げられる。具体的には、特開平7-228738号、同7-187677号、同8-81223号、同8-257399号、同8-283022号、同9-25123号、同9-71437号、同9-70532号などに記載されている。他の金属元素又は酸化物の含有量は、アナターゼ型酸化チタンに対して10重量%以下であり、好ましくは5重量%以下である。アナターゼ型酸化チタン粒子は画像受理層において好ましくは30~95重量%、より好ましくは50~80重量%使用される。

【0036】本発明の画像受理層に供される結着樹脂は、有機金属ポリマーと該有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーとの複合体からなる樹脂であることを特徴とする。有機金属ポリマーは「酸素原子-金属原子-酸素原子」から成る結合を主として含有するポリマーを示す。本発明において、有機金属ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーは、アミド結合、ウレタン結合、ウレイド結合または水酸基を含有するポリマーであることが好ましい。ここで、「アミド結合」とは、カルボン酸アミド結合及びスルホンアミド結合を含み、また、

【0037】

【化1】



【0038】結合単位を含む意味に用いる。「有機金属ポリマーと有機ポリマーとの複合体」とは、ゾル状物質及びゲル状物質を含む意味に用いる。

【0039】本発明の有機金属ポリマーは、下記一般式(I)で示される有機金属化合物の加水分解反応及び重縮合反応によって得られるポリマーであることが好ましい。この有機金属化合物は、1種又は2種以上混合して使用できる。

一般式(I)



〔一般式(I)中、 R^0 は、水素原子、炭化水素基またはヘテロ環基を表す。Yは、反応性基を表す。Mは、3~6価の金属を示す。xは、金属Mの価数を示し、nは、0、1、2、3又は4を表す。但し、 $x-n$ は2以上である。〕

【0040】好ましくは、一般式(I)中の R^0 は、水素原子、炭素数1~12の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、ヒドロキシ

基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-\text{OR}'$ 基(R' は、炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2シアノエチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、2-ブロモエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基、等を示す)、 $-\text{OCOR}'$ 基、 $-\text{COOR}'$ 基、 $-\text{COR}'$ 基、 $-\text{N}(\text{R}'')$ (R'' (R'' は、水素原子又は前記 R' と同一の内容を表し、各々同じでも異なってもよい)、 $-\text{NHCONHR}'$ 基、 $-\text{NHCOOR}'$ 基、 $-\text{Si}(\text{R}''')$ 基、 $-\text{CONHR}''$ 基、 $-\text{NHCOR}'$ 基、等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい)、

【0041】炭素数2~12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数7~14の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数5~10の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数6~12の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又、複数置換されてもよい)、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ヒペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)を表す。

【0042】反応性基Yは、好ましくは、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す)、 $-\text{OR}^1$ 基、 $-\text{OCOR}^2$ 基、-

CH (COR³) (COR⁴)基、-CH (COR³) (COR⁴)基、又は-N (R⁵) (R⁶)基を表す。

【0043】-OR¹基において、R¹は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、アロベニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる)を表す。

【0044】-OCOR²基において、R²は、R¹と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(芳香族基としては、前記R⁰中のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる)を表す。-CH (COR³) (COR⁴)基及び-CH (COR³) (COR⁴)基において、R³は炭素数1~4のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)又はアリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基等)を表し、R⁴は炭素数1~6のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、炭素数7~12のアラルキル基(例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、カルボキシベンジル基、クロロベンジル基等)又はアリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、カルボキシフェニル基、ジエトキシフェニル基等)を表す。

【0045】また、-N (R⁵) (R⁶)基において、R⁵、R⁶は、互いに同じでも異なってもよく、各々、水素原子又は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、前記の-OR¹基のR¹と同様の内容のものが挙げられる)を表す。より好ましくは、R⁵とR⁶の炭素数の総和が12以内である。

【0046】金属Mは、好ましくは、遷移金属、希土類金属、周期表III~V族の金属が挙げられる。より好ましくはAl、Si、Sn、Ge、Ti、Zr等が挙げられ、更に好ましくはAl、Si、Sn、Ti、Zr等が挙げられる。特にSiが好ましい。

【0047】本発明に供される有機ポリマーについて説明する。該有機ポリマーは、繰返し単位成分として、-N (R¹⁰) CO-、-N (R¹⁰) SO₂-、-NHCONH-及び-NHCOO-から選ばれる少なくとも1種の結合をポリマーの主鎖及び/又は側鎖のいずれかに

存在する成分及び/又は-OH基を含有する成分が挙げられる。但し、上記アミド結合中のR¹⁰は、水素原子又は有機残基を有し、有機残基としては、一般式(I)中のR⁰中の炭化水素基およびヘテロ環基と同一の内容のものが挙げられる。

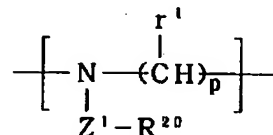
【0048】ポリマー主鎖に本発明の特定の結合基を含有するポリマーとしては、-N (R¹⁰) CO-結合あるいは-N (R¹⁰) SO₂-結合を有するアミド樹脂、-NHCONH-結合を有するウレイド樹脂、-NHCOO-結合を含有するウレタン樹脂が挙げられる。アミド樹脂製造に供されるジアミン類とジカルボン酸類、ウレイド樹脂に用いられるジイソシアナート類、ウレタン樹脂に用いられるジオール類としては、例えば高分子学会編「高分子データハンドブック-基礎編-」第I章(株)培風館刊(1986年)、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊(1981年)等に記載されている化合物を用いることができる。

【0049】又、他のアミド結合を有するポリマーとして、下記一般式(II)で示される繰返し単位含有のポリマー、ポリアルキレンイミンのN-アシル化体あるいはポリビニルピロリドンとその誘導体が挙げられる。

【0050】

【化2】

一般式(II)



【0051】式(II)中、Z¹は-CO-又は-CS-を表す。R²⁰は式(I)中のR⁰と同一の内容のものを表す。r¹は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)を表す。r¹は同じでも異なってもよい。pは2又は3の整数を表す。

【0052】一般式(II)で示される繰返し単位を含有するポリマーのうち、Z¹が-CO-を表し、pが2を表すポリマーは、置換基を有していてもよいオキサゾリンを触媒の存在下で開環重合することにより得られる。触媒としては、例えば、硫酸ジメチル、p-トルエンスルホン酸アルキルエステルなどの硫酸エステルやスルホン酸エステル；ヨウ化アルキル(例えばヨウ化メチル)などのハロゲン化アルキル；フリーデルクラフツ触媒のうち金属フッ素化合物；硫酸、ヨウ化水素、p-トルエンスルホン酸などの酸や、これらの酸とオキサゾリンとの塩であるオキサゾリニウム塩などが使用できる。なお、このポリマーは単独重合体であってもよく、共重合体であってもよい。また、他のポリマーにこのポリマーがグラフトした共重合体であってもよい。

【0053】オキサゾリンの具体例としては、例えば、

2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-イソプロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ジクロロメチル-2-オキサゾリン、2-トリクロロメチル-2-オキサゾリン、2-ペンタフルオロエチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-メトキシカルボニルエチル-2-オキサゾリン、2-(4-メチルフェニル)-2-オキサゾリン、2-(4-クロロフェニル)-2-オキサゾリンなどが挙げられる。好ましいオキサゾリンには、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリンなどが含まれる。このようなオキサゾリンのポリマーは一種又は二種以上使用できる。

【0054】一般式(II)で示される繰り返し単位を有する他のポリマーについても、オキサゾリンの代わりにチアゾリン、4,5-ジヒドロ-1,3-オキサジンま

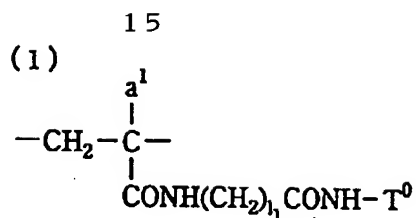
たは4,5-ジヒドロ-1,3-チアジンをを用いて同様に得ることができる。

【0055】ポリアルキレンイミンのN-アシル化物とは、カルボン酸ハライド類との高分子反応で $-N(CO-R^{20})-$ を含むカルボン酸アミド体が得られ、又スルホンハライド類との高分子反応で $-N(SO_2-R^{20})-$ を含むスルホンアミド体が得られる。

【0056】一方、ポリマーの側鎖に、本発明の特定の結合基を含有するポリマーは少なくとも該特定の結合基から選ばれた結合基の少なくとも1種を含有する成分を主成分として含有するものが挙げられる。例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、ビニル酢酸アミドあるいは以下の化合物例が挙げられる。但し、本発明は、これらの範囲に限定されるものではない。

【0057】

【化3】



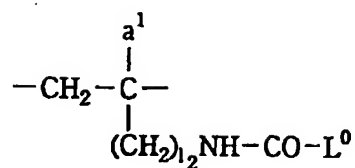
$a^1: -H, -CH_3$

$l_1: 1 \sim 4$ の整数

$T^0: -H, -CH_3, -(CH_2)_2OCH_3$

$-(CH_2)_2N(CH_3)_2$

(2)



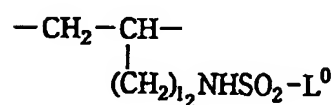
$l_2: 0$ 又は 1

$L^0: -C_{n_1}H_{2n_1+1}$ ($n_1: 1 \sim 4$ の整数)

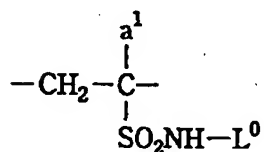
$-(CH_2)_2OCH_3, -(CH_2)_3N(CH_3)_2$

$-CH_2C_6H_5, -(CH_2)_{n_1}OH$

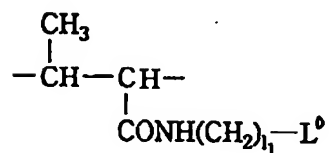
(3)



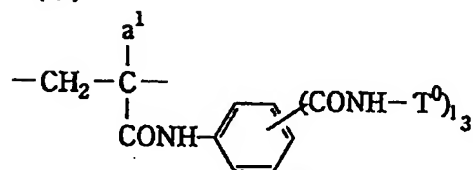
(4)



(5)

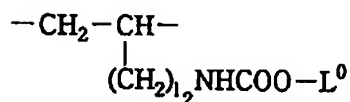


(6)

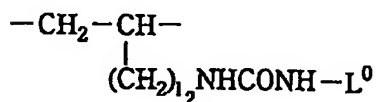


$l_3: 0$ 又は $1 \sim 2$ の整数

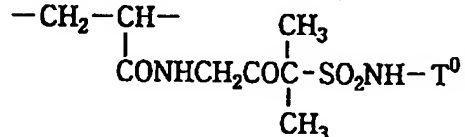
(7)



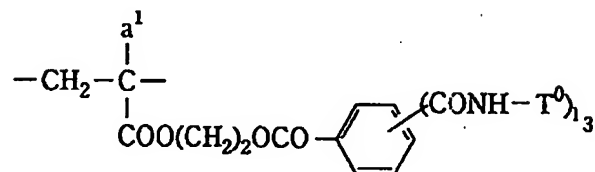
(8)



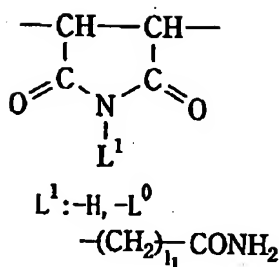
(9)



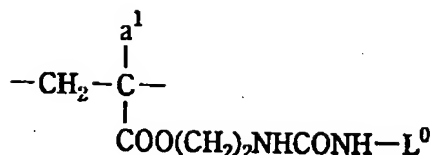
(10)



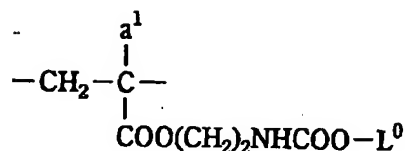
(11)



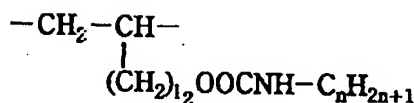
(12)



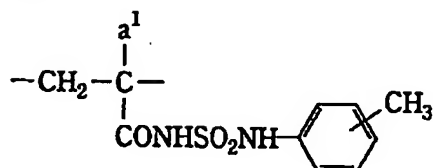
(13)



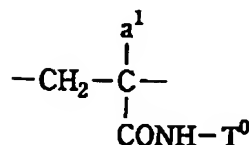
(14)



(15)



(16)



【0059】水酸基含有の有機ポリマーとしては、天然水溶性高分子、半合成水溶性高分子、合成高分子のいずれでもよく、具体的には経営開発センター出版部編「水溶性高分子・水分散型樹脂総合技術資料集」経営開発センター出版部刊（1981年）；長友新治「新・水溶性ポリマーの応用と市場」（株）シーエムシー刊（1988年）；「機能性セルロースの開発」（株）シーエムシー刊（1985年）等に記載のものが挙げられる。

【0060】例えば、天然及び半合成の高分子としては、セルロース、セルロース誘導体（セルロースエステル類；硝酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、コハク酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸コハク酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、酢酸フタル酸セルロース等、セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース等）、デンプン、デンプン誘導体（酸化デンプン、エステル化デンプン類；硝酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸等のエステル化体、エーテル化デンプン類；メチル化、エチル化、シアノエチル化、ヒドロキシアシル化、カルボキシメチル化等の誘導体）、アルギン酸、ペクチン、カラギーナン、タマリンドガム、天然ガム類（アラビアガム、グア*50

*ーガム、ローカストビーンガム、トラガカントガム、キサンタンガム等）、アルラン、デキストラン、カゼイン、ゼラチン、キチン、キトサン等が挙げられる。

【0061】合成高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、（エチレングリコール/プロピレングリコール）共重合体等）、アリールアルコール共重合体、水酸基を少なくとも1種含有のアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルの重合体もしくは共重合体（エステル置換基として、例えば2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-メチルプロピル基、3-ヒドロキシ-2,2-ジ（ヒドロキシメチル）プロピル基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、等）、アクリルアミド又はメタクリルアミドのN-置換体の重合体もしくは共重合体（N-置換基として、例えば、モノメチロール基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、1,1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル基、2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシベンチル基、等）等が挙げられる。但し、合成高分子としては、繰返し単位の側鎖置換基中に少なくとも1個の水酸基を含有するものであれば、特に限定されるものではない。

【0062】本発明の画像受理層に供される有機ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは $10^3 \sim 10^6$ 、より

好ましくは $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^5$ である。本発明の有機金属ポリマーと有機ポリマーの複合体において、有機金属ポリマーと有機ポリマーの割合は広い範囲で選択できるが、好ましくは有機金属ポリマー／有機ポリマーの重量比で10/90～90/10、より好ましくは20/80～80/20である。この範囲において、画像受理層の膜の強度、印刷時の湿し水に対する耐水性が良好となる。

【0063】本発明の複合体の結着樹脂は、前記有機金属化合物の加水分解重縮合により生成した有機金属ポリマーのヒドロキシル基と、有機ポリマー中の前記「特定の結合基」、あるいは水酸基とが水素結合作用により均一な有機・無機ハイブリッドを形成し、相分離することなくミクロ的に均質となり、しかも、有機金属ポリマーの炭化水素基に起因して本発明で供される有機ポリマーとの親和性がさらに向上するものと推定される。有機・無機ポリマー複合体は成膜性に優れている。

【0064】この様な複合体の樹脂は、前記有機金属化合物を加水分解重合し、有機ポリマーと混合することにより製造するか、もしくは有機ポリマーの存在下、前記有機金属化合物を加水分解重合することにより製造される。好ましくは、有機ポリマーの存在下、前記有機金属化合物をゾルーゲル法により加水分解重合することにより有機・無機ポリマー複合体を得ることができる。生成した有機・無機ポリマー複合体において、有機ポリマーは、有機金属化合物の加水分解重合により生成したゲルのマトリックス（すなわち無機金属酸化物の三次元微細ネットワーク構造体）中に均一に分散している。

【0065】好ましい方法のゾルーゲル法は、従来公知のゾルーゲル法を用いて行なうことができる。具体的には、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（株）技術情報協会（刊）（1995年）、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」（株）アグネ承風社（刊）（1988年）、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター（刊）（1992年）等の成書に詳細に記載の方法に従って合成できる。

【0066】画像受理層用の塗布液は、水系溶媒が好ましく、更には塗液調整時の沈殿抑制による均一液化のために水溶性溶媒を併用する。水溶性溶媒としては、アルコール類（メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等）、エーテル類（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等）、エステル類（酢酸メチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート等）、アミド類（ホルムアミ

ド、N-メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等）等が挙げられ、1種あるいは2種以上を併用してもよい。

【0067】更に、一般式（I）で示される前記の金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という）を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N（水溶液での濃度換算）以下が望ましい。

【0068】酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒が結晶粒中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、構造式 RCOOH のRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などがあげられる。

【0069】本発明の画像受理層には、上記した成分と共に、他の構成成分を含有してもよい。他の成分として、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子以外の無機顔料粒子を含有してもよい。例えば、シリカ、アルミナ、カオリン、クレイ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、アナターゼ型結晶以外の酸化チタン等が挙げられる。これら他の無機顔料は、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子に対して、40重量部を超えない範囲で用いる。好ましくは、20重量部以内である。

【0070】画像受理層中の顔料／結着樹脂の割合は、一般に顔料100重量部に対して、結着樹脂が8～50重量部の割合であり、好ましくは10～30重量部の割合である。この範囲において、本発明の効果が有効に発現すると共に印刷時における膜強度が保持され、且つ紫外線照射による非画像部の不感脂化処理時の高い親水性の維持がなされる。又、画像部が画像受理層に十分に密着し、印刷枚数が多くなっても画像の欠損を生じることなく十分な耐刷性を得ることができる。

【0071】その他、画像受理層には、膜強度をより向上させるために架橋剤を添加してもよい。架橋剤としては、通常架橋剤として用いられる化合物を挙げることができる。具体的には、山下晋三、金子東助編「架橋剤ハンドブック」大成社刊（1981年）、高分子学会編「高分子データハンドブック、基礎編」培風館（198

6年)等に記載されている化合物を用いることができる。

【0072】例えば、塩化アンモニウム、金属イオン、有機過酸化物、ポリイソシアナート系化合物(例えばトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメチレンフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、高分子ポリイソシアナート等)、ポリオール系化合物(例えば、1,4-ブタンジオール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、1,1,1-トリメチロールプロパン等)、ポリアミン系化合物(例えば、エチレンジアミン、 α -ヒドロキシプロピル化エチレンジアミン、フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、変性脂肪族ポリアミン類等)、ポリエポキシ基含有化合物及びエポキシ樹脂(例えば、垣内弘編著「新エポキシ樹脂」昭見堂(1985年刊)、橋本邦之編著「エポキシ樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、メラミン樹脂(例えば、三輪一郎、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」日刊工業新聞社(1969年刊)等に記載された化合物類)、ポリ(メタ)クリレート系化合物(例えば、大河原信、三枝武夫、東村敏延編「オリゴマー」講談社(1976年刊)、大森英三「機能性アクリル系樹脂」テクノシステム(1985年刊)等に記載された化合物類)が挙げられる。

【0073】本発明の画像受理層は、調製された塗布液を耐水性支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて、塗布・乾燥し、成膜する。形成される画像受理層の膜厚は0.2~10 μ mが好ましく、より好ましくは0.5~8 μ mである。この範囲で均一な厚みの膜が作成され、且つ膜の強度が充分となる。

【0074】耐水性支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板で、その厚さが0.1~3mm、特に0.1~1mmのものが挙げられる。また、厚みが80 μ m~200 μ mの耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0075】本発明に供せられる耐水性支持体は、高平滑な表面を有することが好ましい。即ち、画像受理層に隣接する側の表面の平滑性が、ベック平滑度で300(秒/10cc)以上、好ましくは900~3000(秒/10cc)に調整されていることが好ましく、より好ましくは1000~3000(秒/10cc)であることが好ましい。支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性をベック平滑度で300(秒/10cc)以上に規制することによって、画像再現性及び耐刷性をさらに向上

させることができる。このような向上効果は、画像受理層表面の平滑性が同じであっても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで画像部と画像受理層との密着性が向上したためと考えられる。支持体表面のベック平滑度も前記画像受理層の場合と同様にして測定することができる。

【0076】このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば、支持体上に後述する導電層などのアンダー層やオーバーコート層を設ける場合には、そのアンダー層やオーバーコート層の表面のことをいう。これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が充分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【0077】本発明において、耐水性支持体上に設けられた画像受理層に、電子写真記録方式でトナー画像を形成する場合、通常、電子写真プロセスで、被転写材上へのトナー画像の転写は、静電転写により行なわれており、本発明の原版は、この様な静電転写の画像形成をするために用いられる平版印刷用原版としても好ましく用いることができ、得られた平版印刷版は、鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。

【0078】又、印刷原版における耐水性支持体は導電性であることが好ましい。印刷原版への転写に静電転写によるPPC複写機を使用する場合には、少なくとも支持体の画像受理層の直下の部分の固有電気抵抗値が、好ましくは $10^4 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である。耐水性支持体全体が上記の固有電気抵抗値を有するものも好ましい。これにより転写画像の滲み・歪みや非画像部へのトナー付着汚れ等が実用上問題のない良好な画像が得られる。

【0079】更に本発明は、耐水性支持体上に設けられた画像受理層に、静電界を利用して、油性インクを吐出する静電吐出型インクジェット法で画像を形成するために用いられる平版印刷用原版としても好ましく用いることができ、得られた平版印刷版は、鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。

【0080】上記耐水性支持体は、導電性を有するものであることが好ましく、少なくともその画像受理層の直下の部分が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の固有電気抵抗値を有するものであることが好ましく、該耐水性支持体全体が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。上記の固有電気抵抗値は、さら好ましくは、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、その値は、限りなく零であってもよい。導電性が上記の範囲であれば、帯電したインク滴が画像受理層上に

付着した際に該インク滴の電荷が速やかに接地面を通して消失するために、乱れを生じない鮮明な画像が形成される。

【0081】支持体の画像受理層の直下の部分に上記のような導電性を持たせるには、紙、フィルム等の基体上に、カーボンブラック等の導電性フィラーと結着剤からなる層を塗布したり、金属箔を貼り付けたり、金属を蒸着したりする方法があげられる。一方、支持体全体が導電性を有するものとしては、塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性紙、カーボンブラック等の導電性フィラー

を混入させたプラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属板等があげられる。

【0082】なお、固有電気抵抗値（体積固有電気抵抗値または比電気抵抗値とも呼ばれる）の測定はJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で行った。支持体の導電性調整の方法としては、支持体全体を調整する方法と支持体の片面及び／又は両面に導電性層を設ける方法がある。支持体全体が導電性を有するものとして、例えば基体に塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性原紙を用い、その両面に耐水性を有する導電性層を設けることにより得られる。

【0083】本発明において、基体として用いられる原紙としては、例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプ紙と合成パルプ紙の混抄紙をそのまま用いることができる。また、原紙の厚さとしては $80\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましい。又導電性層を設けて調整する場合の導電性層としては、導電剤及び結着剤を含む層である。

【0084】導電剤としては、無機系のものでも有機系のものでもいずれでもよく、単独もしくは2種以上を併用してもよい。無機系のものとしては、例えば、Na、K、Li等の1価金属の塩、Mg、Ca、Ba、Zn、Ti、Co、Ni、Zr、Al、Si等の多価金属の塩又は酸化物あるいはアンモニウム塩等が挙げられる。有機系のものとしては、低分子化合物でも高分子化合物でもいずれでもよく、従来、導電剤、帯電防止剤あるいは界面活性剤等に用いられる化合物が挙げられる。例えば、導電性フィラー（例えば、粒子状のカーボンブラック、グラファイト、例えば銀、銅、ニッケル、真鍮、アルミニウム、鋼、ステンレスなどの金属粉、酸化スズ粉末、フレーク状のアルミニウムまたはニッケル、繊維状の炭素等）、金属セッケン（例えば有機カルボン酸・スルホン酸・ホスホン酸の金属塩等）、4級塩化合物（4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等）、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アルコール化合物（例えば、アセチレン-1，2-ジオール、キシリレンジオール、ビスフェノールA等の結晶性化合物）等、公知の材料を、単独もしくは2種以上を任意に混合して、用いることができる。

【0085】これらの導電剤の添加量は層に使用される結着樹脂量の3～50重量%、好ましくは5～30重量

%である。一方、結着剤として使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、疎水性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース誘導体、でんぷんおよびその誘導体、ポリアクリルアミド系樹脂、ビニルエーテル無水マレイン酸系共重合体、スチレン無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。これらの導電層の塗布量は $1\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ 、特に $3\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ が適当である。

【0086】導電性層を形成する他の方法として、導電性の薄膜をラミネートすることがあげられる。導電性薄膜としては、例えば金属箔、導電性プラスチックフィルムなどを用いることができる。さらに具体的には、金属箔ラミネート材としてアルミ箔、導電性プラスチックフィルムのラミネート材としては、カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂などがあげられる。アルミ箔としては、硬質および軟質のどちらでも良く、厚みは $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ が好ましい。

【0087】カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂のラミネートは押し出しラミネート法が好ましい。押し出しラミネート法とは、ポリオレフィンを熱溶融し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られている。ラミネート層の厚みは、 $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ が好ましい。支持体全体が導電性を有するものとして、基体として導電性を有するプラスチックフィルムや金属板を用いる場合は、耐水性が満たされていればそのまま使用できる。

【0088】導電性を有するプラスチックフィルムとしては、例えば炭素繊維やカーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたポリプロピレン、ポリエステルフィルムなどが、また金属板としては、アルミニウムなどが使用できる。基体の厚みは $80\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましい。 $80\mu\text{m}$ 未満では印刷版としての強度が不足し、 $200\mu\text{m}$ を超えると描画装置内での搬送性などのハンドリング性が低下する。

【0089】次に、導電性を有する層を設ける構成について説明する。耐水性基体として、厚みが $80\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等を用いることができる。該基体上に導電性層を形成する方法としては、上記の支持体全体が導電性を有する場合で述べた方法が使用できる。すなわち該基体の一つの面に導電性フィラーと結着剤を含む層を厚さ $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ で塗布する。または金属箔、あるいは導電性を有するプラスチックフィルムをラミネートすることにより得られる。

【0090】上記以外の方法としては、例えばプラスチックフィルムにアルミ、スズ、パラジウム、金などの金属蒸着膜を設けても良い。以上のようにして導電性を有する耐水性支持体を得ることができる。

【0091】また、本発明では上記のように画像受層とは反対の支持体面にカール防止を目的としてバックコート層（裏面層）を設けることができるが、バックコート層は、その平滑度が150～700（秒/10cc）の範囲であることが好ましい。これにより、印刷版をオフセット印刷機に給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく印刷版が正確に印刷機にセットされる。

【0092】更に好ましくは、アンダー層もしくはバックコート層を設けた耐水性支持体の膜厚としては、90～130 μ mの範囲、好ましくは100～120 μ mの範囲である。これにより、静電転写方式によるPPC複写機による製版において、地汚れのない鮮明な画像が得られ、且つ、トナー画像の定着性も充分に行われて、オフセット印刷時の印圧やインキとの接着力でも、トナー画像の欠落を生じない。

【0093】以上の様な平版印刷用原版上に、画像形成を行なう。画像形成は公知の方法で行うことができるが、電子写真記録方式、インクジェット記録方式、感熱転写記録方式等が好適である。

【0094】電子写真記録方式としては、従来公知の記録方式のいずれをも用いることができる。例えば電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」（株）コロナ社刊、（1988年）、江田研一、電子写真学会誌27、113（1988）、川本晃生、同33、149（1994）、川本晃生、同32、196（1993）等に記載の方法あるいは上市のPPC複写機等が挙げられる。

【0095】デジタル情報に基づいて露光するレーザー光によるスキニング露光方式及び液体現像剤を用いる現像方式の組合せが、高精細な画像を形成できることから有効なプロセスである。その一例を以下に示す。

【0096】まず、感光材料をフラットベット上にレジスターピン方式による位置決めを行った後背面よりエアサクションにより吸引して固定する。次いで、例えば上記「電子写真技術の基礎と応用」212頁以降に記載の帯電デバイスにより感光材料を帯電する。コロトロン又はスコトロン方式が一般的である。この時感光材料の帯電電位検出手段からの情報に基づき、常に所定の範囲の表面電位となるようフィードバックをかけ、帯電条件をコントロールすることも好ましい。その後例えば同じく上記引用資料の254頁以降に記載の方式を用いてレーザー光源による走査露光を行う。

【0097】次いで液体現像剤を用いてトナー画像の形成を行う。フラットベット上で帯電、露光した感光材料は、そこからはずして同上引用資料の275頁以降に示された湿式現像法を用いることができる。この時の露光

モードは、トナー画像現像モードに対応して行われ、例えば反転現像の場合はネガ画像、即ち画像部にレーザー光を照射し、感光材料を帯電した時の電荷極性と同一電荷極性を持つトナーを用い、現像バイアス電圧を印加して露光部にトナーが電着するようにする。原理の詳細は同上引用資料の157頁以降に説明がある。

【0098】現像後に余剰の現像液を除くために、同資料283頁に示されるようなゴムローラ、ギャップローラ、リバースローラ等のスクイーズ、コロナスクイーズ、エアスクイーズ等のスクイーズを行う。スクイーズ前に現像剤の担体液体のみでリンスをすることも好ましい。次に感光体上に上記の様に形成されたトナー画像を被転写材である平版印刷用原版上に転写・定着するもしくは中間転写体を経由して被転写体上に転写・定着するものである。

【0099】インクジェット記録方式としては、従来公知の記録方式のいずれでもよいが、インク画像の乾燥・定着性、インクのつまり難さ等から油性インクが好ましく且つ画像滲みを生じ難い静電吐出型インクジェット方式が好ましい方式として挙げられる。

【0100】次に、油性インクを用いた静電吐出型インクジェット式製版の方法について説明する。本発明に用いられる油性インクは、好ましくは電気抵抗 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒を分散媒とし、少なくとも常温（15℃～35℃）で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散されたものである。このような分散媒を用いることによって、油性インクの電気抵抗が適正に制御されて電界によるインクの吐出が適正となり画質が向上する。また、上記のような樹脂を用いることによって画像受層との親和性が増し、良好な画質が得られるとともに耐刷性が向上する。

【0101】本発明に用いる電気抵抗 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒として好ましくは直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、または芳香族炭化水素、およびこれらの炭化水素のハロゲン置換体がある。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー-L（アイソパー；エクソン社の商品名）、シェルゾール70、シェルゾール71（シェルゾール；シェルオイル社の商品名）、アムスコOMS、アムスコ460溶剤（アムスコ；スピリッツ社の商品名）等を単独あるいは混合して用いる。なお、このような非水溶媒の電気抵抗の上限値は $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であり、誘電率の下限値は1.8程度である。

【0102】用いる非水溶媒の電気抵抗を上記範囲とするのは、電気抵抗が低くなると、インクの電気抵抗が適正にならず、電界によるインクの吐出が悪くなるからで

あり、誘電率を上記範囲とするのは、誘電率が高くなるとインク中で電界が緩和されやすくなり、これによりインクの吐出が悪くなりやすくなるからである。

【0103】上記の非水溶媒中に、分散される樹脂粒子としては、35℃以下の温度で固体で非水溶媒との親和性のよい疎水性の樹脂の粒子であればよいが、更にそのガラス転移点が-5℃~110℃もしくは軟化点33℃~140℃の樹脂(P)が好ましく、より好ましくはガラス転移点10℃~100℃もしくは軟化点38℃~120℃であり、さらに好ましくはガラス転移点15℃~80℃、もしくは軟化点38℃~100℃である。

【0104】このようなガラス転移点もしくは軟化点の樹脂を用いることによって、印刷原版の画像受理層表面と樹脂粒子との親和性が増し、また印刷原版上での樹脂粒子同士の結合が強くなるので、画像部と画像受理層との密着性が向上し、耐刷性が向上する。これに対し、ガラス転移点もしくは軟化点が低くなっても高くなっても画像受理層表面と樹脂粒子の親和性が低下したり、樹脂粒子同士の結合が弱くなってしまふ。樹脂(P)の重量平均分子量Mwは、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である。

【0105】このような樹脂(P)として具体的には、オレフィン重合体および共重合体(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等)、塩化ビニル共重合体(例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体)、塩化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体および共重合体、アルカン酸アリル重合体および共重合体、スチレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体(例えばブタジエン-スチレン共重合体、イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等)、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体および共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共重合体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基およびカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ロジン系樹脂、水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体

(複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、チオフエン環、ジオキサン環、ジオキソフラン環、ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、1,3-ジオキセタン環等)、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0106】本発明の油性インクにおける分散された樹脂粒子の含有量は、インク全体の0.5~20wt%とすることが好ましい。含有量が少なくなるとインクと印刷原版の画像受理層との親和性が得られ難くなって良好な画像が得られなくなったり、耐刷性が低下したりするなどの問題が生じやすくなり、一方、含有量が多くなると均一な分散液が得られ難くなったり、吐出ヘッドでのインクの目詰まりが生じやすく、安定なインク吐出が得られ難いなどの問題がある。

【0107】本発明に供される油性インク中には、前記の分散樹脂粒子とともに、製版後の非画像部の光照射による親水性化時に光不透明化するために着色成分として色材を含有させることが好ましい。色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料および染料であればどれでも使用可能である。

【0108】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ヒリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、アルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0109】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油溶性染料が好ましい。これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ使用することも可能であるが、インク全体に対して0.01~5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0110】これらの色材は、分散樹脂粒子とは別に色材自身を分散粒子として非水溶媒中に分散させてもよいし、分散樹脂粒子中に含有させてもよい。含有させる場合、顔料などは分散樹脂粒子の樹脂材料で被覆して樹脂被覆粒子とする方法などが一般的であり、染料などは分散樹脂粒子の表面部を着色して着色粒子とする方法など

が一般的である。本発明の非水溶媒中に、分散された樹脂粒子、更には着色粒子等を含めて、これらの粒子の平均粒径は0.10 μ m~1 μ mが好ましい。より好ましくは0.15 μ m~0.8 μ mである。この粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製商品名)により求めたものである。

【0111】本発明に用いられる非水系分散樹脂粒子は、従来公知の機械的粉碎方法または重合造粒方法によって製造することができる。機械的粉碎方法としては必要に応じて、樹脂粒子とする材料を混合し、溶解、混練を経て従来公知の粉碎機で直接粉碎して、微粒子とし、分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機(例えばボールミル、ペイントシェーカー、ケディミル、ダイノミル等)で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散補助ポリマー(または被覆ポリマー)を予め混練して混練物とした後粉碎し、次に分散ポリマーを共存させて分散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料または静電写真用液体現像剤の製造方法を利用することができ、これらについては、例えば、植木憲二監訳「塗料の流動と顔料分散」共立出版(1971年)、「ソロモン、塗料の科学」、「Paint and Surface Coating and Theory and Practice」、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書店(1971年)、原崎勇次「コーティングの基礎科学」棋書店(1977年)等の成書に記載されている。

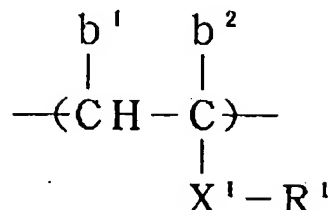
【0112】また、重合造粒法としては、従来公知の非水系分散重合方法が挙げられ、具体的には、室井宗一監修「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、CMC出版(1991年)、中村孝一編「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」第3章、(日本科学情報(株)1985年刊)、K.B.J.Barrett「Dispersi on Polymerization in Organic Media」John Wiley (1976年)等の成書に記載されている。

【0113】通常、分散粒子を非水溶媒中で分散安定化するために、分散ポリマー(PS)を併用する。分散ポリマー(PS)は非水溶媒に可溶性の繰返し単位を主成分として含有し、かつ平均分子量が、重量平均分子量Mwで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲である。本発明に供される分散ポリマー(PS)の好ましい可溶性の繰返し単位として、下記一般式(III)で示される重合成分が挙げられる。

【0114】

【化5】

一般式(III)



- 10 【0115】一般式(III)において、 X^1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{O}-$ を表す。 R^1 は、炭素数10~32のアルキル基またはアルケニル基を表し、好ましくは炭素数10~22のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、
- 20 リノレル基等が挙げられる。

- 【0116】 b^1 および b^2 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、 $-\text{COO}-\text{W}^1$ または $-\text{CH}_2\text{COO}-\text{W}^1$ [W^1 は、置換されていてもよい炭素数22以下の炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基等)を表す]を表す。

- 【0117】 W^1 は、具体的には、炭素数1~22の置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基等)、炭素数4~18の置換されもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンチニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペン
- 30
- 40
- 50

チルエチル基等)、および炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、プロピオアミドフェニル基等が挙げられる。

【0118】分散ポリマー(PS)において一般式(II)で示される繰返し単位とともに、他の繰返し単位を共重合成分として含有してもよい。他の共重合成分としては、一般式(III)の繰返し単位に相当する単量体と共重合可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。分散ポリマー(PS)における一般式(III)で示される重合体成分の存在割合は、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは60重量%以上である。

【0119】これらの分散ポリマー(PS)の具体例としては、特開平10-204354号、同10-204356号、同10-259336号、同10-306244号、同10-316917号、同10-316920号、特公平6-40229号等の明細書中に記載のもの等が挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。

【0120】分散ポリマー(PS)は、前記の樹脂(P)粒子を乳化物(ラテックス)等として製造するときには重合に際し予め添加しておくことが好ましい。分散ポリマー(PS)を用いるときの添加量はインク全体に対し0.05~4wt%程度とする。

【0121】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子(あるいは色材粒子)は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。これら粒子に検電性を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139~148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497~505頁(コロナ社、1988年刊)、原崎勇次「電子写真」16(No. 2)、44頁(1977年)等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

【0122】具体的には、例えば、英国特許第893429号、同第934038号、米国特許第1122397号、同第3900412号、同第4606989号、特開昭60-179751号、同60-185963号、特開平2-13965号等に記載されている。

【0123】上述のような荷電調節剤は、担体液体である分散媒1000重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より低くなる

と良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

【0124】次に、前記した平板印刷用原版(以下「マスター」とも称する)上にインクジェット記録方式で画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

10 【0125】図1のように、まず、マスター2を形成すべき画像(図形や文章)のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版印刷原版を得る。

20 【0126】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

30 【0127】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

40 【0128】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が20 μm 幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3KVの電圧を0.1ミリ秒印加することで40 μm のドットの印字をマスター2上に形成することができる。

50 【0129】以上の様にして得られた製版原版を、紫外線にて、全面光照射し、非画像部のみを選択的に親水性の表面状態に変換する。画像部は、着色画像であり、紫

外線不透過性のため、親油性が保持される。用いる紫外線の光源としては、300～450nmの波長を有しているランプであればいずれでもよい。好ましくは350～420nmの波長が有効に利用されるものが挙げられる。例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が挙げられる。

【0130】紫外線照射は、照射部分の表面の水との接触角が15度以下に変化する条件であれば、任意に選ばれる。例えば5分間以内の照射時間が好ましい。このようにして、オフセット印刷により、地汚れない鮮明な印刷画像を有する印刷物を可能とする印刷版が作成される。

【0131】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

実施例 I-1

〔平版印刷用原版の作成〕

＜画像受理層塗布物の調製＞ポリビニルアルコール、PVA-405（クラレ（株）製）の7重量%（w%）水溶液143gに、攪拌しながら、メタノール57gを加えそのまま30分間攪拌した。この混合溶液にテトラメトキシシラン10gを加えて、30分間攪拌後、濃塩酸1ccを加えて、2時間攪拌し、更に24時間静置した。この混合物に、光触媒酸化チタンゾル40%溶液：酸化チタンスラリー、STS-21（石原産業（株）製）100g及びアルミナゾル520、20%液（日産化学工業（株）製）48gを加えて、20分間攪拌し、分散物を調製した。

【0132】軽印刷用電子写真式平版印刷用原版として用いられているELP-1X型マスター（富士写真フイルム（株）製商品名）の支持体（アンダー層のベック平

滑度：900（秒/10cc））を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で20分間乾燥して、塗布量5g/m²の画像受理層を形成し平版印刷用原版とした。平版印刷用原版をベック平滑度試験機（熊谷理工（株）製）を用い、空気容量10ccの条件にてその平滑度（秒/10cc）を測定した所、800（秒/10cc）であった。又、平版印刷用原版の表面に、蒸留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角（度）を、表面接触計（CA-D、協和界面科学（株）製商品名）を用いて測定し、50度であった。

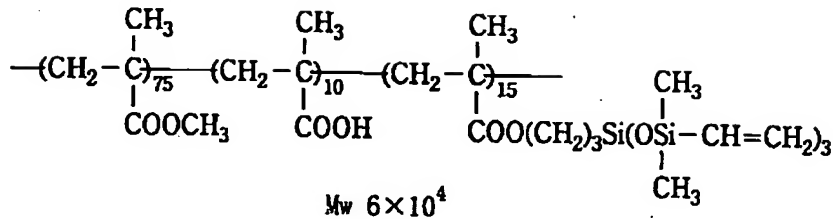
【0133】下記の様にして作成した電子写真感光体を、暗所に、コロナ帯電して表面電位を+450Vに帯電したのち、あらかじめ原稿からカラースキャナーにより読み取り、色分解し、システム特有の幾つかの色再現に関わる補正を加えた後、デジタル画像データとしてシステム内のハードディスクに記憶させてあった情報をもとに、露光装置として半導体レーザー描画装置を用いて788nmの光で、ビームスポット径を15μmとしピッチ10μm及びスキャン速度300cm/秒のスピードで露光した（即ち、2500dpi）。この時の感光体上露光量が25erg/cm²になるように露光した。

【0134】＜電子写真感光体＞X型無金属フタロシアニン（大日本インキ（株）製）2g、下記結着樹脂（P-1）14.4g、下記結着樹脂（P-2）3.6g、下記化合物（A）0.15g及びシクロヘキサノン80gの混合物を、500mlのガラス容器にガラスビーズと共に入れ、ペイントシェーカー（東洋精機製作所製）で60分間分散した後、ガラスビーズを分別して感光層分散液とした。

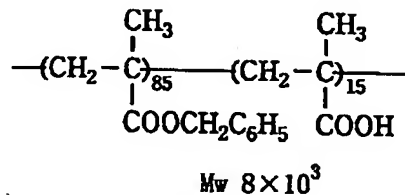
【0135】

【化6】

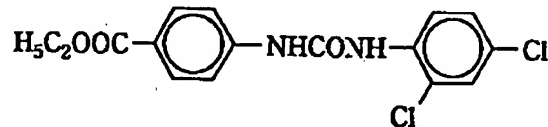
35
結着樹脂(P-1)



結着樹脂(P-2)



化合物(A)



【0136】次いでこの分散液を脱脂処理を施した0.2mm厚のアルミニウム板の上にワイヤーバーで塗布し、指触乾燥した後、110℃循環式オープンで20秒間加熱した。得られた感光層の膜厚は8μmであった。

【0137】続いて下記内容の液体現像剤を用いて現像し、ついでアイソバーG単独浴中でリンスをして非画像部の汚れを除いてから、感光体表面温度が50℃となる温風でアイソバーGの残量が(10mg/トナー重量mg)となるように乾燥した。更に続けて、この感光体に、コロナ帯電器で-6KVのアリチャージをかけこの感光体の画像面を、前記の平版印刷用原版と重ね、電子写真感光体側からマイナスのコロナ放電をかけ転写した。*

(混練用組成)

エチレン・メタクリル酸共重合体 (三井デュボン社製、ニユクレルN-699)	3重量部
カーボンブラック#30(三菱化成(株)製)	1重量部
アイソバーL(エクソン社製)	12重量部

【0140】画像形成された平版印刷用原版(製版原版)を温度100℃、30秒間加熱しトナー画像部を完全定着した。得られた製版原版の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。細線・細文字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。次に、この製版原版に、100W高圧水銀ランプで、光源から10cmの距離で3分間紫外線照射を行なった。得られた印刷版の非画像部及び画像部(ベタ画像部分)の表面濡※50

*【0138】<液体現像剤>ニーダーに下記の組成の成分を混合し95℃で2時間混練し、混合物を得た。この混合物をニーダー内で冷却した後、同じニーダー内で粉砕した。この粉砕物1重量部とアイソバーH4重量部をペイントシェーカーで6時間分散し分散物を得た。この分散物はトナー固形分が1リットル当たり1gとなる様、アイソバーGで希釈し、同時にマイナス荷電性を付与する荷電調節剤として塩基性バリウムベトロネートを1リットル当たり0.1g含む様にして液体現像剤を作製した。

【0139】

※れ性を水との接触角で測定した。非画像部の表面は8度に変化し、又画像部の表面は90度であった。

【0141】次に上記の様に作成した印刷版を、印刷機として、オリバー94型((株)桜井製作所製)を用い、湿し水として、SLM-OD(三菱製紙(株)製)を蒸留水で100倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷紙に印刷を行なった。印刷10枚目の印刷物の印刷画像を2

0倍のルーペを用い目視評価した所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に200倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り・欠落等は認められず良好な画質であった。これと同様の印刷画質の印刷物が3千枚以上得られた。

【0142】実施例I-2

(バックコート層用塗料)

- ・カオリン(50%水分散液) 200部
- ・ポリビニルアルコール水溶液(10%) 60部
- ・SBRラテックス(固形分50%、Tg0℃) 100部
- ・メラミン樹脂(固形分80%、スミレツレジソSR-613) 5部

【0144】次いで、基体の他方の面に下記組成のアンダー層用塗料A~G(表-I-1に詳細を示した)をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量10g/m²のアンダー層を設けた後、アンダー層のベック平滑度は1500(秒/10cc)程度になるようにカレンダー処理を※

*〔耐水性支持体の作成〕基体として秤量100g/m²の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のバック層用塗料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m²のバック層を設けた後、バック層のベック平滑度が500(秒/10cc)程度になるようにカレンダー処理を行った。

* 【0143】

※行った。このようにして得られた耐水性支持体7種を、表-I-1に示すように塗布量A~Gに対応して、各々支持体サンプルNo. 01~No. 07とした。

【0145】

【表1】

表-I-1

処方	カーボン ブラック	組 クレー	SBR ラテックス	成 メラミン	支持体サンプル No.
A	0	5	36	4	01
B	0	60	36	4	02
C	3	57	36	4	03
D	5.4	54.6	36	4	04
E	7.2	52.8	36	4	05
F	12	51	36	4	06
G	18	45	36	4	07

表中の数字は、各成分についての固形分量を重量%で示した。

【0146】＜アンダー層用塗布＞

- ・カーボンブラック(30%水分散液)
- ・クレー(50%水分散液)
- ・SBRラテックス(固形分50%、Tg25℃)
- ・メラミン樹脂(固形分80%、スミレツレジソSR-613)

【0147】上記の各成分を上記表-I-1に示す組成で混合し、全体の固形分濃度が25%となるように水を加えてアンダー層用塗料A~Gの塗布液とした。アンダ★

★一層の固有電気抵抗値の測定は、以下のようにして行った。アンダー層用塗料A~Gを、充分に脱脂洗浄したステンレス板上に各々塗布し、乾燥塗布量10g/m²の塗膜とした。得られた7種のサンプルについて、その固有電気抵抗値をJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で測定した。結果は表-I-2中に示した。

【0148】

【表2】

表-I-2

アンダー層処方	固有電気抵抗値(Ωcm)
A	1×10 ¹⁴
B	2×10 ¹²
C	1×10 ¹¹
D	4×10 ⁹
E	1×10 ⁸
F	8×10 ⁷
G	4×10 ⁵

【0149】〔平版印刷用原版の作成〕次いで支持体サ☆50☆ンブルNo. 01~No. 07上に、下記組成の分散液

を乾燥後塗布量として5g/m²となるように画像受理層を設けてそれぞれ平版印刷用原版No. 01~No. 07を作成した。各原版の表面のベック平滑度は、100~150(秒/10cc)の範囲にあり、水との接触角は55度であった。

*

光触媒酸化チタン粉体: ST-01(石原産業(株)製) 45g
コロイダルシリカ20%液: スノーテックC 25g
(日産化学工業(株)製)

下記内容の結着樹脂用複合体 138.5g

コハク酸変性デンブ、PENON-F3(日濃化学(株)製)の10%水溶液100gにメタノール28.10×10gを加えて30分間攪拌し、これに濃塩酸1mlを加えて6時間攪拌し、更に24時間静置した。

5gを加えて、30分間攪拌後、テトラエトキシシラン※
水

250g

【0151】以上の様に作成した平版印刷用原版No. 1~No. 7を用いて乾式トナーを用いたレーザープリンター: Xante Plate Maker-8200Jを通して製版を行なった。続けて実施例I-1と同様にして、紫外線照射を20cmの距離で3分間照射の条件で行なった。各印刷版とも非画像部と画像部の水との接触角は、各々5度及び90度であった。

20 【0153】

【0152】次に、上記のようにして作成した印刷版を全自動印刷機(AM-2850、エーエム社(株)製)★

【表3】

表-I-3

平版印刷用原版 No.	注1) 製版画質	注2) 印刷画質	注3) 耐刷性
No. 01	△	△	1500
No. 02	◎	◎	1500
No. 03	◎	◎	1500
No. 04	◎	◎	1500
No. 05	◎	◎	1500
No. 06	△~×	×	300
No. 07	△~×	×	300

【0154】1) 製版画質

得られた製版原版の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。表中には、◎、○、△、×で表示する。

◎ 描画画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

○ 描画画像に問題がなく、細線や細文字も良好

△ 細線や細文字に微かな欠落が発生

× 細線や細文字に欠落やベタ部に白抜けがあり、不良

【0155】2) 印刷画像

得られた印刷物の画像を上記製版画質と同様の方法で評価したところ、印刷画質も製版画質と全く同じ結果であった。

3) 耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

☆50

*【0150】<画像受理層塗布物>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、6分間分散した後、ガラスビーズを分別して、分散物を得た。

★品名)を用いて、湿し水として、SLM-ODを蒸留水で50倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用いて印刷を行なった。このようにして得られた製版原版の描画画像の画質、印刷画質、耐刷性を以下のようにして評価した。結果を表I-3に示す。

☆【0156】表-I-2の固有電気抵抗値を参考にし、表-I-3の結果について考察する。アンダー層の固有電気抵抗値が $10^{12} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の平版印刷用原版を用いた場合、画像に全く問題がなく、細線や細文字も良好である。また、耐刷性も高い。他方固有電気抵抗値が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と大きかったり、 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満と小さい原版は、画像が欠けたり、ベタ部が白抜けする。すなわち、画像受理層直下の支持体アンダー層の導電性が特定の範囲内で、良好な製版画質および印刷画質が得られる。

【0157】実施例I-3

〔平版印刷用原版の作成〕

<画像受理層塗布物の調製>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、5分間分散した後、ガラスビーズを分別し、分散物を得た。

41

光触媒酸化チタンゾル30%液: STS-02
(石原産業(株)製)

コロイダルシリカ: スノーテックC

下記内容の結着樹脂用複合体

ポリエチレングリコール20000(和光純薬製)の10%水溶液120gおよびメタノール30gの混合物に攪拌下に、テトラエトキシシラン6g及びメチルトリメトキシシラン2gを加えて30分間攪拌した。これに濃塩酸1mlを加えて4時間攪拌した後、一晩静置して混合物を調製した。

【0158】実施例I-1で用いた耐水性支持体を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、130℃で60分間乾燥して、塗布量4g/m²の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を得た。画像受理層のベック平滑度は、850(秒/10cc)、水との接触角*

光触媒酸化チタン粉末: ST-21

エポミンSPO12(ポリアミン、日本触媒(株)製)

下記内容の結着樹脂用複合体

エポライト、400E(両末端エポキシ基含有ポリエチレングリコール、共栄社化学(株)製)の15%水溶液40g及びメタノール60gの混合溶液にメチルトリメ

水

【0160】この分散物を、実施例I-2の支持体サンプルNo. 04と同様の耐水性支持体上に塗布量5g/m²となるように、ワイヤーバーで塗布し乾燥して平版印刷用原版を得た。得られた画像受理層表面のベック平滑度は650(秒/10cc)、表面の水との接触角は85度であった。この印刷用原版を用いて、実施例I-1と同様にして、製版・定着し、製版原版を得た。

【0161】次にこの製版原版の全面に150Wキセノンランプを用い、光源が10cmの距離から紫外線照射を5分間行った。非画像部表面の水との接触角は6度、画像部表面のそれは95度であった。この印刷版を、実施★

光触媒酸化チタン粉末: ST-01

アルミナゾル520、20%液

下記内容の結着樹脂用複合体

ポリ(N-ブタノイルエチレンイミン)の10%テトラヒドロフラン溶液50gにメタノール30gを加え、そのまま10分間攪拌した。この混合溶液にメチルトリメトキシシラン5g及び3-スルホプロピルトリメトキシ☆40

水

【0163】この分散物を、脱脂処理をした厚み150μmのアルミ板上にワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で20分間加熱した。塗布量3g/m²の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を作成した。得られた画像受理層の表面のベック平滑度は900(秒/10cc)、表面の水との接触角は45度であった。実施例I-1と同様にして、製版、紫外線照射し、印刷版としオフセット印刷を行なった所、得られた印刷物は実施例I-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のもの◆50

42

150g

25g

調製物全量

*は75度であった。この印刷用原版を用いて、実施例I-1と同様にして、製版・定着・紫外線照射処理をして、印刷版とし、オフセット印刷を行なった。得られた印刷物は、実施例I-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好なものであった。

【0159】実施例I-4

〔平版印刷用原版の作成〕

＜画像受理層塗布物の調製＞下記内容の組成物を、ホモジナイザー分散機(日本精機(株)製)に入れ、回転数1万r.p.m.で30分間分散して分散物を得た。

50g

0.8g

調製物全量

※トキシシラン10gを加えて30分間攪拌した後、1N塩酸2mlを加えて、1時間攪拌した。更に、6時間静置して調製した。

250g

★例I-1と同様にして、オフセット印刷を行った。得られた印刷物は、実施例I-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れの無い鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好なものであった。

【0162】実施例I-5

〔平版印刷用原版の作成〕

＜画像受理層塗布物の調製＞下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、10分間分散した後、ガラスビーズを分別し、分散物を得た。

45g

25g

調製物全量

☆シラン2.5gを加えて30分間攪拌した後、1N塩酸3mlを加えて、4時間攪拌し、更に24時間静置した。

230g

◆であり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0164】実施例I-6

〔平版印刷用原版の作成〕実施例I-5において、耐水性支持体としてコロナ処理をした厚み100μmのPETフィルムを用いた他は、実施例I-5と全く同様にして、平版印刷用原版を作成し、製版から印刷も同様に行なった。得られた印刷物は、実施例I-5の印刷物と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0165】実施例I-7~I-13

*表-I-4の各化合物を用いた他は、実施例I-1と同様に操作して、各原版を作成した。

〔平版印刷用原版の作成〕実施例I-1で用いられた結

着樹脂用複合体において、ポリビニルアルコール、PV

【0166】

A-405及びテトラメトキシシランの代わりに、下記*

【表4】

表-I-4

実施例	有機ポリマー	有機金属化合物 (重量比)	画像受 理層の 接触角	光照射後の 非画像部 接触角	画像部 接触角
I-7	ポリビニルピロリドン	メチルトリメトキシシラン (60%) テトラエトキシシラン (40%)	65度	10度以下	90度
I-8	プロピレンオキサイド 変性でん粉 PENON HV-2(日源化学製)	テトラ(2-メトキシエトキシ) チタン	75度	10度以下	88度
I-9	ポリビニルアルコール (ケン化度60%)	ジルコニウムテトラ- η - プロポキシド	70度	10度以下	85度
I-10	N-メチルアクリルアミド /メチルアクリレート (70/30)重量比共重合体	γ -メルカプトプロピル トリメトキシシラン (20%) テトラエトキシシラン (80%)	85度	10度以下	87度
I-11	ゼラチン	エチルトリメトキシシラン (50%) メチルトリエトキシシラン (50%)	75度	10度以下	90度
I-12	ヒドロキシプロピル変性 でん粉 PENON-LD1(日源化学製)	アリルトリス (β -メトキシエト キシ) シラン	65度	10度以下	88度
I-13	ポリビニルアルコール (ケン化度60%)	トリメトキシシラン	40度	10度以下	91度

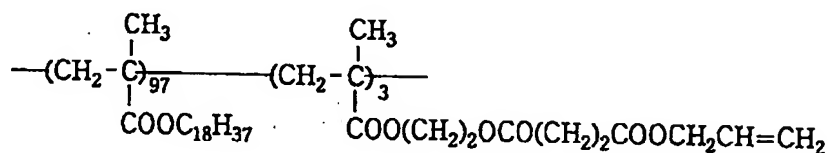
【0167】実施例I-1と全く同様にして、平版印刷用原版を作成し、製版から印刷も同様に行った。得られた印刷物は、実施例I-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好なものであった。

【0168】インクジェット記録方式に使用する油性インクの製造に用いる樹脂粒子(PL)の製造例を示す。

【0169】樹脂粒子(PL-1)の製造1；樹脂粒子(PL-1)

下記構造の分散安定用樹脂(PS-1)7g、酢酸ビニル100gおよびアイソパーH321gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度75℃に加熱した。重合開始※40

分散安定用樹脂(PS-1)



Mw 4×10^4 (重量比)

【0171】上記白色分散物の一部を、遠心分離機(回★50★転数 1×10^4 r.p.m、回転時間60分)にかけて、沈降

※剤として2,2'-アゾビス(イソバレロニトリル)(略称A. I. V. N)1.5gを加え3時間反応した。更に、この開始剤1.0gを加え、3時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間撹拌し未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率93%で平均粒径0.42 μ mの単分散性良好なラテックスであった。粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した。

【0170】

【化7】

した樹脂粒子分を、捕集・乾燥した。樹脂粒子分の重量平均分子量(ポリスチレン換算GPC値、以下Mwと略称する)は 2×10^5 、ガラス転移点(Tg)は38℃であった。

【0172】樹脂粒子(PL-2)の製造；樹脂粒子(PL-2)

〔分散安定用樹脂(PS-2)の製造〕オクタデシルメタクリレート100g、ジビニルベンゼン0.6gおよびトルエン200gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度85℃に加温した。2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(略称A. I. B. N.)を4.0g加えて4時間反応した。更にA. I. B. N. を1.0g加えて2時間反応し、更にA. I. B. N. を0.5g加えて2時間反応した。冷却後、メタノール1.5リットル中にこの混合溶液を再沈し、粉末を浮集後、乾燥して、白色粉末88gを得た。得られた重合体の重量平均分子量(Mw)は 3.8×10^4 であった。

【0173】〔樹脂粒子の製造〕上記分散安定用樹脂(PS-2)12gとアイソパーH、177gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加温した。メチルメタクリレート30g、メチルアクリレート70g、アイソパーG、200gおよびA. I. V. N. を1.0gの混合液を2時間で滴下し、そのまま2時間撹拌した。更に、A. I. V. N. を0.5g加えて温度を85℃に加温し、3時間撹拌した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率100%で平均粒径0.38μmのラテックスであった。樹脂粒子のMwは 3×10^5 、Tgは28℃であった。

【0174】樹脂粒子(PL-3)の製造；樹脂粒子(PL-3)

〔分散安定用樹脂(PS-3)の製造〕オクタデシルメタクリレート60g、トリデシルアクリレート40g、チオグリコール酸3g、ジビニルベンゼン5.0gおよびトルエン200gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度85℃に加温した。1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(略称A. C. H. N.)を0.8g加えて4時間反応した。さらにA. C. H. N. を0.4g加えて2時間反応し、さらにまたA. C. H. N. を0.2g加えて2時間反応した。冷

却後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15gを加えて温度を25℃に設定した。この溶液に、撹拌下に、ジシクロヘキシルカルボジイミド(略称D. C. C.)16g、4-(N, N-ジエチルアミノ)ピリジン0.2gおよび塩化メチレン40gの混合溶液を1時間で滴下した。さらにこのまま3時間反応し、反応を完結させた。次に、この反応混合物に80%醋酸を10g加えて1時間撹拌した後、不溶物を浮別し、浮液をメタノール2.5リットル中に再沈した。沈澱物を浮集後、再びトルエン200gに溶解し、不溶物を浮別した後、浮液をメタノール1リットル中に再沈した。沈澱物を浮集し、乾燥した。得られた重合体の収量は70gでMwは 4.5×10^4 であった。

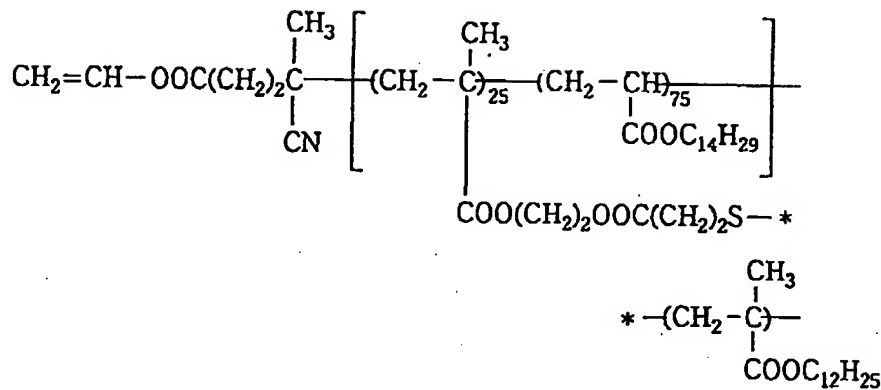
【0175】〔樹脂粒子の製造〕上記分散安定用樹脂(PS-3)8gとアイソパーH、136gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度60℃に加温した。メチルメタクリレート50g、エチルアクリレート50g、アイソパーG、200gおよびA. I. V. N. を1.0gの混合溶液を2時間で滴下し、そのまま2時間撹拌した。更に、A. I. V. N. を0.5g加えて室温を80℃に加温して3時間撹拌した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率100%で平均粒径0.40μmのラテックスであった。樹脂粒子のMwは 3×10^5 、Tgは30℃であった。

【0176】樹脂粒子(PL-4)の製造4；樹脂粒子(PL-4)

下記構造の分散安定用樹脂(PS-4)8g、酢酸ビニル95g、クロトン酸5gおよびアイソパーH324gの混合溶液を窒素気流下撹拌しながら温度70℃に加温した。重合開始剤として、A. I. V. N. 1.5gを加え、3時間反応した。次に、開始剤A. I. B. N. 0.8gを加え、温度を80℃に上げて、3時間反応し、更に、A. I. B. N. 0.5gを加えて3時間反応した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率98%で平均粒径0.47μmの単分散性良好なラテックスであった。樹脂粒子のMwは 8×10^4 、Tgは40℃であった。

【0177】

【化8】



Mw 4×10^4 (重量比)

【0178】実施例II-1

〔平版印刷用原版の作成〕

＜画像受理層塗布物の調製＞ポリビニルアルコール、P-VA-405 (クラレ (株) 製) の7重量% (w%) 水溶液143gに、攪拌しながら、メタノール57gを加えそのまま30分間攪拌した。この混合溶液にテトラメトキシシラン10gを加えて、30分間攪拌後、濃塩酸1ccを加えて、2時間攪拌し、更に24時間静置した。この混合物に、光触媒酸化チタンゾル40%溶液：酸化チタンスラリー、STS-21 (石原産業 (株) 製) 1.00g及びアルミナゾル520、20%液 (日産化学工業 (株) 製) 48gを加えて、20分間攪拌し、分散物を調製した。

【0179】軽印刷用電子写真式平版印刷用原版として用いられているELP-1X型マスター (富士写真フイルム (株) 製商品名) の支持体 (アンダー層のベック平滑度：900 (秒/10cc)) を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で20分間乾燥して、塗布量5g/m²の画像受理層を形成し平版印刷用原版とした。平版印刷用原版をベック平滑度試験機 (熊谷理工 (株) 製) を用い、空気容量10ccの条件にてその平滑度 (秒/10cc) を測定した所、800 (秒/10cc) であった。又、平版印刷用原版の表面に、蒸

留水2μlを乗せ、30秒後の表面接触角 (度) を、表面接触計 (CA-D、協和界面科学 (株) 製商品名) を用いて測定し、50度であった。

【0180】以上のように作成した平版印刷用原版を用いて、パソコン出力を描画できるグラフィック社製サーボ・プロッターDA8400を改造し、ペン・プロッター部に図2に示した如きインク吐出ヘッドを装着し、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に設置された平版印刷用原版に下記内容の油性インク (IK-1) を用いて印字を行ない製版した。製版に際しては、印刷用原版の画像*

*受理層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電氣的に接続した。製版された原版を、版面温度70℃/10秒間となる様に調整しリコーフューザー (リコー (株) 製) でインク画像を定着した。

【0181】＜油性インク (IK-1) の作成＞ドデシルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合比：95/5重量比) を10g、ニグロシン10gおよびアイソパーGの30gをガラスビーズとともにペイントシェーカー (東洋精機 (株) 製) に入れ、4時間分散し、ニグロシンの微少な分散物を得た。油性インク用樹脂粒子の製造例1の樹脂粒子 (PL-1) 20g (固体分量として)、上記ニグロシン分散物を7.5gおよびオクタデセン半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.08gをアイソパーEの1リットルに希釈することにより黒色油性インクを作成した。

【0182】得られた製版原版の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。細線・細文字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。次に、この製版原版に、100W高圧水銀ランプで、光源から20cmの距離で3分間紫外線照射を行なった。得られた印刷版の非画像部及び画像部 (ベタ画像部分) の表面濡れ性を水との接触角で測定した。非画像部の表面は0度に変化し、又画像部の表面は90度であった。

【0183】次に、上記の様に作成した印刷版を、印刷機として、オリバー94型 ((株) 桜井製作所製) を用い、湿し水として、SLM-OD (三菱製紙 (株) 製) を蒸留水で100倍に希釈した溶液を、湿し水受け皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷紙に印刷を行なった。印刷10枚目の印刷物の印刷画像を20倍のルーペを用いて目視評価した所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に200倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り・欠落等は認められず、良好な

画質であった。これと同等の印刷画質の印刷物が3千枚以上得られた。

【0184】実施例II-2

〔耐水性支持体の作成〕基体として秤量100g/m²の上質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のバック層用塗料*

(バックコート層用塗料)

・カオリン(50%水分散液)	200部
・ポリビニルアルコール水溶液(10%)	60部
・SBRラテックス(固形分50%、Tg0℃)	100部
・メラミン樹脂(固形分80%、スミレツレジジンSR-613)	5部

【0186】次いで、基体の他方の面に下記組成のアンダー層用塗料A~G(表-II-1に詳細を示した)をワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥塗布量10g/m²のアンダー層を設けた後、アンダー層のベック平滑度は1500(秒/10cc)程度になるようにカレンダー処理を行※

*料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/m²のバック層を設けた後、バック層のベック平滑度が500(秒/10cc)程度になるようにカレンダー処理を行った。

【0185】

※った。このようにして得られた耐水性支持体7種を、表-II-1に示すように塗布量A~Gに対応して、各々支持体サンプルNo. 11~No. 17とした。

【0187】

【表5】

表-II-1

処方	カーボン ブラック	組 クレー	SBR ラテックス	成 メラミン	支持体サンプル No.
A	0	60	36	4	11
B	3	57	36	4	12
C	5.4	54.6	36	4	13
D	7.2	52.8	36	4	14
E	9	51	36	4	15
F	15	45	36	4	16
G	30	30	36	4	17

表中の数字は、各成分についての固形分量を重量%で示した。

【0188】＜アンダー層用塗布＞

- ・カーボンブラック(30%水分散液)
- ・クレー(50%水分散液)
- ・SBRラテックス(固形分50%、Tg25℃)
- ・メラミン樹脂(固形分80%、スミレツレジジンSR-613)

【0189】上記の各成分を上記表-II-1に示す組成で混合し、全体の固形分濃度が25%となるように水を加えてアンダー層用塗料A~Gの塗布液とした。アンダ★40

★一層の固有電気抵抗値の測定は、以下のように行った。アンダー層用塗料A~Gを、十分に脱脂洗浄したステンレス板上に各々塗布し、乾燥塗布量10g/m²の塗膜とした。得られた7種のサンプルについて、その固有電気抵抗値をJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で測定した。結果は表-II-2中に示した。

【0190】

【表6】

表-II-2

アンダー層処方	固有電気抵抗値 ($\Omega \text{ cm}$)
A	2×10^{12}
B	1×10^{11}
C	4×10^9
D	1×10^8
E	7×10^4
F	5×10^3
G	4×10^3

【0191】〔平版印刷用原版の作成〕次いで支持体サンプルNo. 11～No. 17上に、下記組成の分散液を乾燥後塗布量として 5 g/m^2 となるように画像受層を設けてそれぞれ平版印刷用原版No. 11～No. 17を作成した。各原版の表面のベック平滑度は、700～800 (秒/10cc) の範囲にあり、水との接触角は5*

* 0度であった。

【0192】〈画像受層塗布物の調製〉下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、10分間分散した後、ガラスビーズを分別して、分散物を得た。

光触媒酸化チタン粉体：ST-01（石原産業（株）製） 45 g
コロイダルシリカ20%液：スノーテックC 25 g

（日産化学工業（株）製）

下記内容の結着樹脂用複合体

138.5 g

コハク酸変性デンプン、PENON-F3（日産化学（株）製）の10%水溶液100 gにメタノール28.5 gを加えて、30分間攪拌後、テトラエトキシシラン※

※10 gを加えて30分間攪拌し、これに濃塩酸1 mlを加えて6時間攪拌し、更に24時間静置した。

水

250 g

【0193】以上のように作成した平版印刷用原版No. 11～No. 17を用いて、実施例II-1と同様にして、油性インク（IK-1）を用いて製版および定着を行った。製版に際しては、印刷用原版No. 11～No. 17の画像受層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電氣的に接続した。続けて、実施例II-1と同様にして、紫外線照射を、20 cmの距離で3分間照射の条件で行なった。各印刷版とも非画像部と画像部の水との接触角は、各々、0度及び70度であった。

★【0194】次に、上記のようにして作成した印刷版を全自動印刷機（AM-2850、エーエム社（株）製商品名）を用いて、湿し水として、SLM-ODを蒸留水で50倍に希釈した溶液を、湿し水受け皿に入れ、オフセット印刷機用墨インキを用い印刷を行なった。このようにして得られた製版原版の描画画像の画質、印刷画質、耐刷性を以下のようにして評価した。結果を表-II-3に示す。

【0195】

【表7】

★
表-II-3

平版印刷用原版 No.	注1) 製版画質	注2) 印刷画質	注3) 耐刷性
No. 11	×	×	50
No. 12	×	×	100
No. 13	○	○	1500
No. 14	◎	◎	3000
No. 15	◎	◎	3000
No. 16	◎	◎	3000
No. 17	◎	◎	3000

【0196】1) 製版画質

得られた製版原版の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。表中には、◎、○、×で表示する。

◎ : 描画画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

○ : 描画画像に問題がなく、細線や細文字も良好

× : 細線や細文字に欠落や滲みがあり、不良

【0197】2) 印刷画像

得られた印刷物の画像を上記製版画質と同様の方法で評価したところ、印刷画質も製版画質と全く同じ結果であった。

3) 耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

【0198】表-II-2の固有電気抵抗値を参考にし *

光触媒酸化チタンゾル30%液: STS-02

150g

(石原産業(株)製)

コロイダルシリカ: スノーテックC

25g

下記内容の結着樹脂用複合体

調製物全量

ポリエチレングリコール20000(和光純薬製)の10%水溶液120gおよびメタノール30gの混合物に攪拌下に、テトラエトキシシラン6g及びメチルトリメトキシシラン2gを加えて30分間攪拌した。これに濃塩酸1mlを加えて4時間攪拌した後、一晩静置して混合物を調製した。

【0200】実施例II-2で用いた耐水性支持体サンプルNo. 17を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して、塗布量5g/㎡の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を得た。画像受理層のベック平滑度は、850(秒/10cc)、水との接触角は65度であった。この印刷用原版と下記内容の油性インク(IK-2)とを用いて、実施例II-1と同様にして、製版・定着・紫外線照射処理をして印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0201】<油性インク(IK-2)の作成>ドデシルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(共重合比: ※

光触媒酸化チタン粉末: ST-21

50g

エポミンSPO12(ポリアミン、日本触媒(株)製)

0.8g

下記内容の結着樹脂用複合体

調製物全量

エポライト、400E(両末端エポキシ基含有ポリエチレングリコール、共栄社化学(株)製)の15%水溶液40g及びメタノール60gの混合溶液にメチルトリメ★

水

【0204】この分散物を、実施例II-2の支持体サンプルNo. 14と同様の耐水性支持体上に塗布量5g/㎡となるように、ワイヤーバーで塗布し乾燥して平版印刷用原版を得た。得られた画像受理層表面のベック平滑度は650(秒/10cc)、表面の水との接触角は85度であった。この印刷用原版を、油性インク(IK-1)☆50

*て、表-II-3の結果について考察する。アンダー層の固有電気抵抗値が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の平版印刷版を用いた場合、画像に全く問題がなく、細線や細文字も良好である。また、耐刷性も高い。他方固有電気抵抗値が $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の原版は、画像が欠けたり、滲んだりする。また滲みの結果として描画画像の樹脂層が薄くなるために耐刷性が低い。すなわち、画像受理層直下の支持体アンダー層の導電性が高いほど、製版画質および印刷画質が良好となる。

【0199】実施例II-3

〔平版印刷用原版の作成〕

<画像受理層塗布物>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、5分間分散した後、ガラスビーズを分別し、分散物を得た。

※95/5重量比を10g、アルカリブルー10gおよびアイソパーG30gをガラスビーズとともにペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、4時間分散し、アルカリブルーの微小な分散物を得た。樹脂粒子の製造例2の樹脂粒子(PL-2)45g(固形分量として)、上記アルカリブルー分散物を18g、およびオクチルビニルエーテル-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.16gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより青色油性インクを作成した。

【0202】得られた印刷物は、実施例II-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好なものであった。

【0203】実施例II-4

〔平版印刷用原版の作成〕

<画像受理層塗布物の調製>下記内容の組成物を、ホモジナイザー分散機(日本精機(株)製)に入れ、回転数1万r.p.m.で30分間分散して分散物を得た。

★トキシシラン10gを加えて30分間攪拌した後、1N塩酸2mlを加えて、1時間攪拌した。更に、6時間静置して調製した。

250g

☆の代わりに、下記内容の油性インク(IK-3)を用いた他は実施例II-1と同様にして、製版・定着を行なった。

【0205】<油性インク(IK-3)の作成>樹脂粒子の製造例4で得られた白色分散物(PL-4)300gおよびビクトリアブルーB5gの混合物を、温度10

0℃に加温し、4時間加熱撹拌した。室温に冷却後、200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.47 μ mの青色の樹脂分散物を得た。上記青色の樹脂分散物260g、ナフテン酸ジルコニウム0.07gをシェルゾール71の1リットルに希釈することにより、青色油性インクを作成した。次にこの製版原版の全面に150Wキセノンランプを用い、光源が10cmの距離から紫外線照射を5分間行なった。

【0206】非画像部表面の水との接触角は0度、画像部表面のそれは88度であった。この印刷版を、実施例*

光触媒酸化チタン粉末; ST-01

アルミナゾル520、20%液

下記内容の結着樹脂用複合体

ポリ(N-ブタノイルエチレンイミン)の10%テトラヒドロフラン溶液50gにメタノール30gを加え、そのまま10分間撹拌した。この混合溶液にメチルトリメトキシシラン5g及び3-スルホプロピルトリメトキシ※

水

【0208】この分散物を、脱脂処理をした厚み150 μ mのアルミ板上にワイヤーバーを用いて塗布し、110℃で20分間加熱した。塗布量3g/m²の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を作成した。得られた画像受理層の表面のベック平滑度は900(秒/10cc)、表面の水との接触角は70度であった。この印刷用原版と下記内容の油性インク(IK-4)を用いて、実施例II-1と同様にして、製版～紫外線照射し、印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0209】<油性インク(IK-4)の作成>樹脂粒子の製造例3で得られた白色分散物(PL-3)500gおよびスミカロンブラック7.5gの混合物を温度100℃に加温し、6時間加熱撹拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.40 μ mの黒色の樹脂分散物★

*II-1と同様にして、オフセット印刷を行なった。得られた印刷物は、実施例II-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れの無い鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好なものであった。

【0207】実施例II-5

〔平版印刷用原版の作成〕

<画像受理層塗布物の調製>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に入れ、10分間分散した後、ガラスビーズを分別し、分散物を得た。

45g

25g

調製物全量

※シラン2.5gを加えて30分間撹拌した後、1N塩酸3mlを加えて、4時間撹拌し、更に24時間静置した。

230g

20★を得た。上記黒色分散物135g、オクタデシルビニルエーテル/半マレイン酸ドデシルアミド共重合体0.07gをアイソパー-Eの1リットルに分散することにより黒色油性インクを作成した。

【0210】得られた印刷物は、実施例II-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0211】実施例II-6～II-12

〔平版印刷用原版の作成〕実施例II-1で用いられた結着樹脂用複合体において、ポリビニルアルコール、PVA-405及びテトラメトキシシランの代わりに、下記表-II-4の各化合物を用いた他は、実施例II-1と同様に操作して、各原版を作成した。

【0212】

【表8】

表-II-4

実施例	有機ポリマー	有機金属化合物 (重量比)	画像受 理層の 接触角	光照射後の 非画像部 接触角	画像部 接触角
II-6	ポリビニルピロリドン	メチルトリメトキシシラン (60%) テトラエトキシシラン (40%)	65度	15度以下	86度
II-7	プロピレンオキシド 変性でん粉 PENON HV-2(日澁化学製)	テトラ(2-メトキシエトキシ) チタン	75度	15度以下	85度
II-8	ポリビニルアルコール (ケン化度 60%)	ジルコニウムテトラ-n- プロポキシド	70度	15度以下	86度
II-9	N-メチルアクリルアミド /メチルアクリレート (70/30)重量比共重合体	γ -メルカプトプロピル トリメトキシシラン (20%) テトラエトキシシラン (80%)	85度	15度以下	88度
II-10	ゼラチン	エチルトリメトキシシラン (50%) メチルトリエトキシシラン (50%)	75度	15度以下	85度
II-11	ヒドロキシプロピル変性 でん粉 PENON-LD1(日澁化学製)	アリルトリス (β -メトキシエト キシ) シラン	65度	15度以下	87度
II-12	ポリビニルアルコール (ケン化度 80%)	トリメトキシシラン (75%) テトラメトキシシラン (25%)	55度	15度以下	84度

【0213】実施例II-1と全く同様にして、平版印刷用原版を作成し、製版から印刷も同様に行った。得られた印刷物は、実施例II-1の印刷物と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好なものであった。

【0214】

【発明の効果】本発明の平版印刷用原版は、表面の水との接触角が25度以上でかつ紫外線照射後の該接触角が15度以下となる、アナターゼ型酸化チタン粒子並びに有機金属ポリマーと該有機ポリマーと水素結合を形成し得る基を含有する有機ポリマーとの複合体からなる結着樹脂を含有する画像受理層を有することにより、紫外線照射による乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能となる平版印刷版とすることができる。また、本発明の平版印刷版の作成方法は、上記平版印刷用原版に電子写真記録方式、インクジェット記録方式、感熱転写記録方式等を用いた、簡易な画像形成と紫外線照射による乾式の不感脂化処理が可能となり、かつ耐刷性に優れ、地汚れがなく、画像の欠落・歪み・しみ等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷*

*可能とする平版印刷版を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

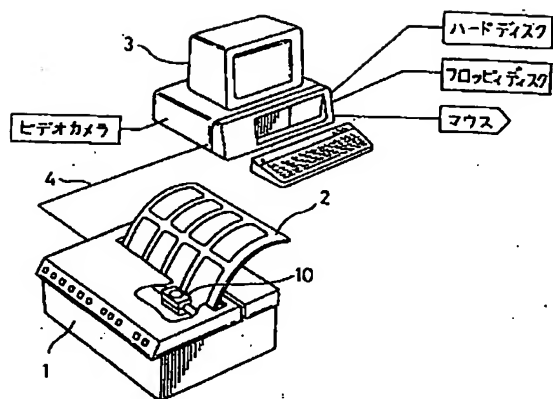
【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

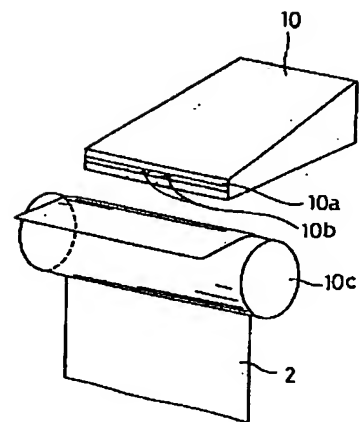
【符号の説明】

- 1 インクジェット記録装置
- 2 マスター
- 3 コンピューター
- 4 バス
- 10 ヘッド
- 10a 吐出スリット
- 10b 吐出電極
- 10c 対向電極
- 11 油性インク
- 101 上部ユニット
- 102 下部ユニット

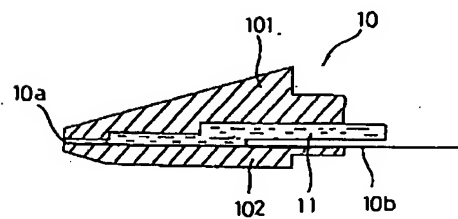
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 G 13/28		C 0 9 D 11/00	2 H 1 1 4
// C 0 9 D 11/00		G 0 3 F 7/00	5 0 3 4 J 0 3 9
G 0 3 F 7/00	5 0 3	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z
(31)優先権主張番号	特願平10-278250		
(32)優先日	平成10年9月30日(1998. 9. 30)		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

Fターム(参考) 2C056 EA04 FB01
2H070 BB22 EE01 EE02 EE03 EE06
EE07 EE12 EE14 FF02 FF12
FF22
2H084 AA19 AA25 AA31 AE05 BB02
BB04 BB13 CC05
2H086 BA02 BA15 BA17 BA33 BA34
BA41 BA44 BA51 BA54 BA59
BA60
2H096 AA06 BA20
2H114 AA04 AA15 AA22 AA23 AA26
BA03 DA03 DA04 DA14 DA25
DA42 DA46 DA56 DA59 DA73
DA78 EA03 EA05 FA16 GA22
GA34 GA38
4J039 AB08 AD01 AD03 AD05 AD07
AD08 AD10 AD11 AD12 AD14
AD15 AD18 AD19 AD23 AE02
AE04 AE05 AE06 AE08 AE11
BC02 BC03 BC05 BE01 BE02
BE12 CA04 CA07 EA24 GA02
GA24